

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002210365 A**

(43) Date of publication of application: **30.07.02**

(51) Int. Cl.

B01J 23/40
B01D 53/94
B01J 23/50
B01J 23/755
B01J 37/03
F01N 3/08
F01N 3/10
F01N 3/24
F01N 3/28

(21) Application number: **2001010206**

(22) Date of filing: **18.01.01**

(71) Applicant: **MITSUBISHI ELECTRIC CORP**

(72) Inventor:
HAMANO KOJI
SHIODA HISASHI
SATO MINORU
SHIRAGAMI AKIRA
NAKAMUNE HIROAKI
MITSUTA KENRO
FUJITA YOJI
WACHI SATOSHI
KATASHIBA HIDEAKI

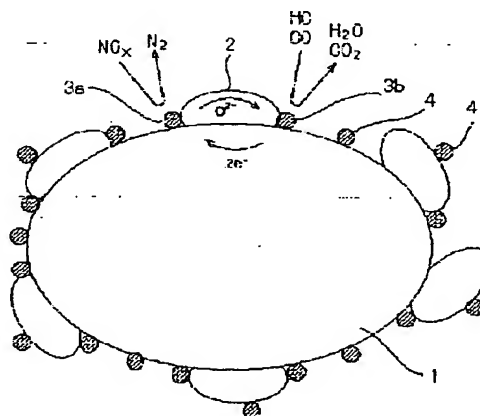
(54) CATALYST FOR CLEANING NO_x AND ITS PRODUCTION METHOD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a catalyst for cleaning NO_x which cleans NO_x efficiently by a small amount of a catalytically active metal.

SOLUTION: An ion-conductive substance 2 is arranged in a part of the surface of electroconductive substance 1 particles, and fine metal particles 3a and 3b having catalytic activity are arranged to be in contact with the surfaces of the electroconductive substance and the electroconductive substance particles. By the movement of ions and electrons through the ion-conductive substance and the electroconductive substance, the reduction reaction of NO_x in the fine metal particles and the oxidation reaction of a reducing agent are carried out electrochemically.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO



1 : 電子伝導性物質
2 : イオン伝導性物質
3a, 3b, 4 : 触媒活性を有する微細金属粒子

X

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-210365

(P2002-210365A)

(43) 公開日 平成14年7月30日 (2002.7.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 0 1 J 23/40	Z A B	B 0 1 J 23/40	Z A B A 3 G 0 9 1
B 0 1 D 53/94		23/50	A 4 D 0 4 8
B 0 1 J 23/50		37/03	Z 4 G 0 6 9
23/755		F 0 1 N 3/08	B
37/03		3/10	Z
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 15 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2001-10206(P2001-10206)

(22) 出願日 平成13年1月18日 (2001.1.18)

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 浜野 浩司

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(72) 発明者 塩田 久

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三

菱電機株式会社内

(74) 代理人 100102439

弁理士 宮田 金雄 (外1名)

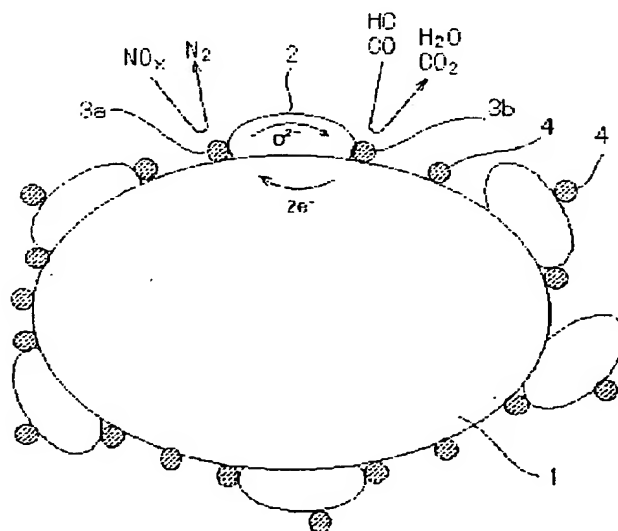
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NO_x浄化用触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より少ない触媒活性金属量で高効率に浄化するNO_x浄化用触媒を提供する。

【解決手段】 電子伝導性物質1粒子表面の一部にイオン伝導性物質2が配置され、かつ触媒活性を有する複数個の微細金属粒子3a、3bが、前記イオン伝導性物質表面と電子伝導性物質粒子表面との両方に接触して配置され、前記イオン伝導性物質および電子伝導性物質を介してそれぞれイオンおよび電子が移動することにより、前記微細金属粒子におけるNO_xの還元反応と還元剤の酸化反応とを電気化学的に行なう。



1 : 電子伝導性物質
2 : イオン伝導性物質
3a, 3b, 4 : 触媒活性を有する微細金属粒子

Express Label No.
EV343679597US

【特許請求の範囲】

【請求項1】 電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質が配置され、かつ触媒活性を有する複数の微細金属粒子が、前記イオン伝導性物質表面と電子伝導性物質粒子表面との両方に接触して配置され、前記イオン伝導性物質および電子伝導性物質を介してそれぞれイオンおよび電子が移動することにより、前記微細金属粒子における NO_x の還元反応と還元剤の酸化反応とを電気化学的に行なうことを特徴とする NO_x 浄化用触媒。

【請求項2】 電子伝導性物質が金属であることを特徴とする請求項1記載の NO_x 浄化用触媒。

【請求項3】 電子伝導性物質が金属酸化物であることを特徴とする請求項1記載の NO_x 浄化用触媒。

【請求項4】 イオン伝導性物質が化学式 $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_y$ （ x は0.5から0.1までの数値、 y は1.75から2までの数値、 A はYb、Y、Gd、Sm、NdまたはLaである。）で示される複合酸化物であることを特徴とする請求項1記載の NO_x 浄化用触媒。

【請求項5】 微細金属粒子が、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウムのうち少なくとも1種の元素よりなる請求項1記載の NO_x 浄化用触媒。

【請求項6】 請求項1ないし5の何れかに記載の NO_x 浄化用触媒の製造方法であって、電子伝導性物質粒子を分散させた有機酸水溶液中にイオン伝導性物質の水溶性前駆体を混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質を配置することを特徴とする NO_x 浄化用触媒の製造方法。

【請求項7】 請求項1ないし5の何れかに記載の NO_x 浄化用触媒の製造方法であって、有機酸水溶液にイオン伝導性物質の水溶性前駆体と電子伝導性物質の水溶性前駆体とを混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質を配置することを特徴とする NO_x 浄化用触媒の製造方法。

【請求項8】 有機酸水溶液がシュウ酸またはクエン酸の水溶液であることを特徴とする請求項6または7記載の NO_x 浄化用触媒の製造方法。

【請求項9】 イオン伝導性物質の水溶性前駆体が硝酸化合物であることを特徴とする請求項6または7記載の NO_x 浄化用触媒の製造方法。

【請求項10】 請求項1ないし5の何れかに記載の NO_x 浄化用触媒の製造方法であって、表面の一部にイオン伝導性物質を配置した電子伝導性物質粒子を、触媒活性を有する金属の前駆体溶液に浸漬し、前記イオン伝導性物質および電子伝導性物質粒子の表面を、前記触媒活性を有する金属の前駆体で被覆したのち、焼成を行なうことにより、イオン伝導性物質および電子伝導性物質粒子の表面に触媒活性を有する微細金属粒子を配置するこ

とを特徴とする NO_x 浄化用触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、自動車や小型発電装置などに使用される内燃機関、ファンヒータやストーブなどの暖房機、および焼却炉などから排出される排気ガスから NO_x を浄化するための、燃焼排気ガス用の NO_x 浄化用触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来の自動車などの内燃機関に使用される排気ガスの NO_x 浄化は、三元触媒の使用に代表されるように、排気ガス中に含まれる NO や NO_2 などの窒素酸化物を窒素へ還元する反応と排気ガス中の炭化水素（以下 HC と省略）や CO などの還元性物質を酸化させる反応を同一の触媒上で行ない、高効率に浄化を行なう方法が実用化されている。

【0003】例えば、図4に、文献「新しい触媒化学（第2版）」（三共出版（株）1997年発行）の131～133頁に記載されているガソリンエンジン用三元触媒に関する空気と燃料の重量比（空燃比）と NO_x 、 HC および CO の浄化（転化）率との関係を示す。空燃比14.7近傍であれば前記3成分すべての転化率が80%以上となるので、常にこの空燃比になるようにエンジンの燃焼状態が制御される。このとき、三元触媒に供給される排気ガス中の NO_x と還元剤は化学的にほぼ等量となる。また前記文献に記載されているように、三元触媒には触媒活性の高い貴金属が使用されており、なかでも NO_x 還元能の高い Rh と HC や CO の酸化能の高い Pt 、 Pd から構成される Pt-Pd-Rh 系触媒が広く用いられている。

【0004】図5は、従来の三元触媒の機能を模式的に表記した図である。図において、6は触媒活性を有する微細金属粒子（貴金属微粒子）、7はその微細金属粒子を担持する基材である。この基材には金属担持量の増大と耐熱性の観点から、表面積の大きいアルミナが使用される。図5においては、同一の金属表面に解離吸着した NO_x および還元剤（ HC または CO ）が酸化還元反応を起こし、 N_2 、 CO_2 および H_2O に変換される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、従来の三元触媒では貴金属微粒子をアルミナのように耐熱性が高く表面積の大きい基材に担持する構造のものが広く使用されている。ところで、貴金属はその資源量が有限であり高価であるために使用量の低減が求められている。その方策として貴金属の利用効率を高めるために粒子径をより小さくして貴金属の重量あたりの表面積を高めて貴金属表面の反応サイト数を増やすことにより反応効率を増やすなどの方法が用いられている。しかし、貴金属種によっては粒子径を小さくしても、排ガス浄化時に触媒が加熱されるために粒径成長が起こることがある。そ

の結果、貴金属の表面積が小さくなって触媒反応が起こりにくくなり、反応効率が低下してしまうため、耐久性が低いという問題点があった。

【0006】前述の問題点の対策としては、触媒活性を有する微細金属粒子の添加量を増やすことが最も有効であるが、触媒活性を有する微細金属粒子に使われる主たる材料が貴金属であるため、資源量や価格の観点で添加量を増やすことは困難であるという問題点があった。

【0007】そこで、本発明は、排気ガス中の NO_x 浄化において、より少ない触媒活性金属量で高効率に浄化する触媒を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の第1の構成に係る NO_x 浄化用触媒は、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質が配置され、かつ触媒活性を有する複数の微細金属粒子が、前記イオン伝導性物質表面と電子伝導性物質粒子表面との両方に接触して配置され、前記イオン伝導性物質および電子伝導性物質を介してそれぞれイオンおよび電子が移動することにより、前記微細金属粒子における NO_x の還元反応と還元剤の酸化反応とを電気化学的に行なうものである。

【0009】本発明の第2の構成に係る NO_x 浄化用触媒は、電子伝導性物質が金属であるものである。

【0010】本発明の第3の構成に係る NO_x 浄化用触媒は、電子伝導性物質が金属酸化物であるものである。

【0011】本発明の第4の構成に係る NO_x 浄化用触媒は、イオン伝導性物質が化学式 $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_y$ （ x は0.5から0.1までの数値、 y は1.75から2までの数値、 A は Yb 、 Y 、 Gd 、 Sm 、 Nd または La である。）で示される複合酸化物であるものである。

【0012】本発明の第5の構成に係る NO_x 浄化用触媒は、微細金属粒子が、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウムのうち少なくとも1種の元素よりなるものである。

【0013】本発明の第1の方法に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法は、第1ないし第5の何れかの構成に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法であって、電子伝導性物質粒子を分散させた有機酸水溶液中にイオン伝導性物質の水溶性前駆体を混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質を配置するものである。

【0014】本発明の第2の方法に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法は、第1ないし第5の何れかの構成に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法であって、有機酸水溶液にイオン伝導性物質の水溶性前駆体と電子伝導性物質の水溶性前駆体とを混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質を配置するものである。

【0015】本発明の第3の方法に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法は、有機酸水溶液がシュウ酸またはクエン

酸の水溶液であるものである。

【0016】本発明の第4の方法に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法は、イオン伝導性物質の水溶性前駆体が硝酸化合物であるものである。

【0017】本発明の第5の方法に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法は、第1ないし第5の何れかの構成に係る NO_x 浄化用触媒の製造方法であって、表面の一部にイオン伝導性物質を配置した電子伝導性物質粒子を、触媒活性を有する金属の前駆体溶液に浸漬し、前記イオン伝導性物質および電子伝導性物質粒子の表面を、前記触媒活性を有する金属の前駆体で被覆したのち、焼成を行なうことにより、イオン伝導性物質および電子伝導性物質粒子の表面に触媒活性を有する微細金属粒子を配置するものである。

【0018】なお、複数の触媒活性な微細金属粒子を用いて酸化反応および還元反応を電気化学的に行なう触媒システムについては、本件出願人が出願しており、特開平10-270055号公報に開示されている。また、この「電気化学触媒」を用いて燃料電池の一酸化炭素被毒に対する耐久性を高める方法が、本件出願人による特開平10-270056号公報に開示されている。本発明では、この「電気化学触媒」を燃焼排気ガス用途で使用する NO_x 浄化用触媒に応用し、主に従来の三元触媒を代替する触媒として新たに開発した。

【0019】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の一実施の形態による NO_x 浄化用触媒の構造を模式的に示す断面図である。図1において、1は電子伝導性物質粒子、2はイオン伝導性物質であり、電子伝導性物質粒子1表面の一部にイオン伝導性物質2が配置されている。3a、3b、4は電子伝導性物質粒子1表面およびイオン伝導性物質2表面に配置された触媒活性を有する微細金属粒子であり、3aおよび3bは電子伝導性物質粒子1表面とイオン伝導性物質2表面の両方に接触して配置された微細金属粒子AおよびBである。4は電子伝導性物質粒子1表面とイオン伝導性物質2表面の一方のみに接触して配置されている微細金属粒子である。図1では、分かりやすいように、電子伝導性物質粒子1およびイオン伝導性物質2に比べて、微細金属粒子3a、3b、4の拡大率を大きくして示している。イオン伝導性物質2中の矢印は、電荷担体として酸素イオンを用いた場合のイオンの流れる方向を、また電子伝導性物質粒子1中の矢印は、電子の流れる方向を、それぞれ示している。

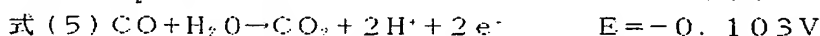
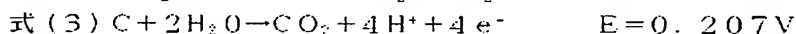
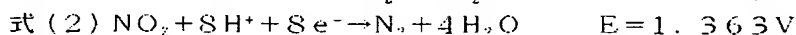
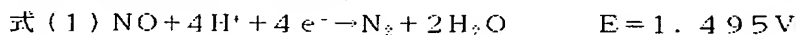
【0020】なお、図1では、電子伝導性物質粒子1表面およびイオン伝導性物質2表面に、微細金属粒子3a、3bおよび微細金属粒子4の両方が配置されている場合を示しているが、微細金属粒子3a、3bがあれば、微細金属粒子4はなくてもよい。

【0021】また、図1では、電子伝導性物質粒子1表面の一部にイオン伝導性物質2が配置され、さらに微細

金属粒子3a, 3b, 4が配置されたNO_x浄化用触媒粒子を1個示しているが、実際にはこのような粒子が複数個集まって二次粒子を形成していることもある。

【0022】排気ガス中に含まれるNO_xと還元剤として含まれるHCやCOは、微細金属粒子3a, 3bまたは4の表面に吸着される。このとき、NO_xと還元剤が同一の金属粒子表面に吸着した場合には、従来の三元触媒と同様に単一微細金属粒子での酸化還元反応が起こり、H₂OとCO₂とN₂に分解される。しかし本発明においては、NO_xと還元剤が異なる微細金属粒子3a, 3b表面に吸着した場合においても、微細金属粒子3a, 3b間が電子伝導性物質1およびイオン伝導性物質2により電気的に接続されていることにより電気化学的酸化還元反応が起こる。すなわち、微細金属粒子3a上に吸着したNO_xはN₂と酸素イオンに分解され、酸素イオンはイオン伝導性物質2内を通過して別の微細金属粒子3bに移動する。この微細金属粒子3bの表面上で、酸素イオンは粒子表面上に吸着したHCを酸化し、CO₂とH₂Oが生成する。その際に発生する余剰電子は、電子伝導性物質1中を通過して微細金属粒子3aに移動し、粒子3a上での酸素イオンの生成に使用される。

【0023】このように、本発明においては、同一微細金属粒子上でのNO_xと還元剤(HCまたはCO)の酸化還元反応に加え、NO_xの還元反応とHCまたはCOの酸化反応を異なる微細金属粒子3a, 3bの表面で起こすことが可能であるため、従来の三元触媒のようにNO_xとHCまたはCOとが同一微細金属粒子上に接触す



【0027】式(1)～式(5)では水素イオンを介在させた場合の電気化学素反応およびその電位について記載したが、酸素イオンを介在させた場合でも、生成物や電位は基本的に同一となる。

【0028】式(1)および式(2)は、NO_xからN₂を生成させる還元反応であり、式(3)、式(4)および式(5)は還元剤の酸化反応である。還元反応と酸化反応を比較すると、その電位差は1V以上であり、これらの間には起電力が生じることになる。この起電力はイオンおよび電子を移動させる駆動力となる。したがって、本発明においては、微細金属粒子3aおよび3bの表面上にそれぞれNO_xおよびHCが接触しさえすれば、電気化学反応による酸化還元反応が起こり、NO_x浄化が進行する。

【0029】電子伝導性物質1としては、金属や金属酸化物など電子抵抗が低い物質であれば使用可能である。具体的には、金、銀、銅、コバルト、鉄、ニッケル、ル

必要はない。すなわち、微細金属粒子3aおよび3bの何れか一方の表面上にNO_xが、他方の表面上にHCまたはCOが接触すれば浄化反応が進行することになるため、NO_xおよび還元剤が微細金属粒子3a, 3b, 4表面に接触して酸化還元反応を起こす確率が高くなる。その結果、微細金属粒子の表面積を上げた場合と同様の効果を、より少ない触媒活性を有する金属粒子量で得ることができ、NO_x浄化効率が従来よりも向上する。

【0024】また前述のように、触媒表面上にNO_xが接触して還元される確率が高くなることにより、NO_xとHCまたはCOとの酸化還元反応速度も向上する。その結果、排気ガスを大量に流した場合でもNO_xを浄化することが可能となる。

【0025】図2は、本発明における微細金属粒子3a, 3bを電子伝導性物質粒子1表面とイオン伝導性物質2表面の両方に接触して配置したNO_x浄化用触媒に関し、関係する物質の電気化学素反応を示す電位図である。なお、図2の電位は、可逆水素電位を基準にした値で表記している。文献「電気化学便覧」に記載されているように、NOおよびNO₂の還元電位は、それぞれ式(1)および式(2)で表され、カーボン、H₂および一酸化炭素の酸化電位は式(3)、式(4)および式(5)で表記される。なお、HCはメタン、プロパンなど種々の炭化水素の総称であるが、カーボンの電位とほぼ同等であることが既に知られている。

【0026】

テニウム、スズ、インジウム、アンチモン、亜鉛などの電子伝導性を有する金属、あるいは、酸化銀、酸化ニッケル、酸化インジウム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化亜鉛などの金属酸化物を少なくとも1種以上含む物質、およびこれらの複合体などが使用可能である。

【0030】電子伝導性物質粒子1の平均粒子径は10μm以下であることが好ましく、平均粒子径が10μmを越えると重量あたりの表面積が小さくなるため、イオン伝導性物質の担持量が低下するので好ましくない。

【0031】イオン伝導性物質2としては、酸素イオンまたは水素イオンを伝導する物質であれば使用可能である。特に、イオン伝導性物質2として複合酸化物を使用した場合には、高温での材料安定性が高くなり、高速運転時に起こる触媒の急速昇温にも耐えることが可能となり、触媒の耐久性が増す。

【0032】具体的には、例えば、下記の式(1)で示されるペロブスカイト型酸化物、式(11)で示される複

・合酸化物などを使用することができる。

・【0033】式(I)： $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_3$
(x は0.05から0.3までの数値、 y は0.1から0.3までの数値である。)

式(II)： $Ce_{1-x}A_xO_y$ (x は0.5から0.1までの数値、 y は1.75から2までの数値、 A はYb、Y、Gd、Sm、NdまたはLaである。)

特に、式(II)で示される物質の中でセリウム(Ce)とサマリウム(Sm)の複合酸化物は、400℃程度の低温で高い酸素イオン伝導性を有する物質であり、また、ある程度の電子伝導性も併有しており、材料としては最も望ましい。また、式(I)で示される物質は、 H_2O が共存すると、水素イオン伝導性物質となる。

【0034】イオン伝導性物質2の粒径は5 μm 以下であることが好ましく、5 μm を越えるとイオン伝導の抵抗が大きくなるため、電気化学反応の効率が低下するので好ましくない。

【0035】触媒活性を有する微細金属粒子3a、3b、4としては、 NO_x を解離吸着するものが好ましく用いられる。具体的には、材料の安定性の観点などから、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、オスミウム(Os)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、およびこれらの混合物、または合金の微細粒子が用いられる。

【0036】微細金属粒子3a、3b、4の平均粒子径は1nm～100nmであることが好ましく、1nm～50nmであることがより好ましい。平均粒子径が1nm未満では粒子として担持できない傾向があり、100nmを越えると金属重量に対する表面積が小さくなるため、触媒の活性が低下する傾向がある。

【0037】電子伝導性物質粒子1表面の一部へのイオン伝導性物質2の配置は、電子伝導性物質粒子を分散させた有機酸水溶液中にイオン伝導性物質の水溶性前駆体を混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、あるいは、有機酸水溶液にイオン伝導性物質の水溶性前駆体と電子伝導性物質の水溶性前駆体とを混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、実現される。

【0038】イオン伝導性物質2の焼成温度は、焼成物のX線回折による結晶構造評価において、複合酸化物結晶の回折ピークが得られる所定の焼成温度以上であればよいが、温度が高すぎると結晶粒径が増大し、表面積が小さくなってしまう。すなわち、500℃以上であればよいが、1700℃以下で焼成することが望ましく、800℃程度での焼成が特に望ましい。

【0039】また、有機酸水溶液としてシュウ酸またはクエン酸の水溶液を用いることにより、焼成物中の不純物含有量を抑えることが可能となり、イオン伝導性物質2のイオン伝導性能が増し、触媒活性を高めることが可能となる。

【0040】また、イオン伝導性物質の水溶性前駆体と

して硝酸化合物を用いた場合には、焼成物中の不純物含有量を抑えることが可能となり、イオン伝導性物質2のイオン伝導性能が増し、触媒活性を高めることが可能となる。

【0041】表面の一部にイオン伝導性物質を配置した電子伝導性物質粒子表面への微細金属粒子の配置は、表面の一部にイオン伝導性物質を配置した電子伝導性物質粒子を、触媒活性を有する金属の前駆体溶液に浸漬し、イオン伝導性物質および電子伝導性物質粒子の表面を、触媒活性を有する金属の前駆体で被覆したのち、焼成を行なうことにより、実現される。この方法により、電気伝導性物質表面に、より細かい微細金属粒子を担持させることができ、 NO_x 転化率を向上させることができる。

【0042】微細金属粒子担持電気伝導性物質の焼成温度は250～700℃、焼成時間は0.5～6時間とすることが好ましい。焼成温度が250℃未満または焼成時間が0.5時間未満では、バインダー材が焼結されず、触媒が脆く、剥離しやすくなる傾向があり、焼成温度が700℃をこえる場合または焼成時間が6時間をこえる場合、触媒が変質する傾向がある。

【0043】

【実施例】以下、実施例を示し本発明を説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0044】実施例1. イオン伝導性物質の水溶性前駆体として硝酸セリウム水和物と硝酸サマリウム水和物とをセリウム：サマリウムの元素モル比8：2で混合して水中に均一に溶解させ、イオン伝導性物質の前駆体水溶液を作製した。次に、シュウ酸無水物を溶解させた水溶液中に、酸化亜鉛・酸化アンチモン粒子混合体水性ゾル(日産化学(株)製・商品名セルナックス)を分散させ、均一分散液を作製した。この均一分散液に前記のイオン伝導性物質の前駆体水溶液を滴下し、水に不溶のシュウ酸セリウムおよびシュウ酸サマリウム混合体を生成・析出させた。この析出の際に、電子伝導性物質粒子である前記の酸化亜鉛・酸化アンチモン粒子がシュウ酸セリウム・シュウ酸サマリウムの混合体に包含される。その後溶液を静置して析出物を沈殿させた後、濾過を行い、さらに濾別した固体を再度水中に分散展開して洗浄を行った後に静置して濾過を行い、沈殿物を濾別した。この固体を150℃で2時間加熱した後、800℃で3時間焼成し、酸化亜鉛粒子と酸化アンチモン粒子の表面の一部にセリウムサマリウム複合酸化物($Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$)を付着配置した粒子(セリウムサマリウム複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子)を得た。

【0045】このセリウムサマリウム複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子を水中に分散させ、触媒活性を有する金属の前駆体水溶液としてジニトロアンミン白金硝酸を溶解させた水溶液を所定量添加し

て充分攪拌した。この分散溶液のpHが8になるまでアンモニア水を添加した後、濾過を行い、分離した固体を120℃で3時間、250℃で3時間の焼成処理を行い、セリウムサマリウム複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子の表面にさらに白金微細粒子を付着配置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0046】このNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウムサマリウム複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウムサマリウム複合酸化物の表面に白金微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウムサマリウム複合酸化物の表面との両方に接触して配置されている白金微細粒子も確認された。

【0047】実施例2～6、実施例1と同様の方法で、硝酸サマリウム水和物の代わりに、硝酸イッテルビウム水和物、硝酸イットリウム水和物、硝酸ガドリニウム水和物、硝酸ネオジウム水和物、硝酸ランタン水和物をそれぞれ用い、酸化亜鉛粒子と酸化アンチモン粒子に、それぞれセリウムイッテルビウム複合酸化物、セリウムイットリウム複合酸化物、セリウムガドリニウム複合酸化物、セリウムネオジウム複合酸化物、セリウムランタン複合酸化物を付着配置したセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子を得た。

【0048】これらのセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子を水中に分散させ、ジニトロアンミン白金硝酸を溶解させた水溶液を所定量添加して充分攪拌した。この分散溶液のpHが8になるまでアンモニア水を添加した後、濾過を行い、分離した固体を120℃で3時間加熱した後、250℃で3時間の焼成処理を行い、セリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子に、さらに白金微細粒子を付着配置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0049】これらのNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウム含有複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウム含有複合酸化物の表面に白金微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウム含有複合酸化物の表面との両方に接触して配置されている白金微細粒子も確認された。

【0050】実施例7～12、実施例1～6で得たセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子について、実施例1～6と同様の方法で、ジニトロアンミン白金硝酸の代わりにジニトロアンミンパラジウム硝酸を用いてパラジウム微細粒子を付着させ、セリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子に、さらにパラジウム微細粒子を付着配

置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0051】これらのNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウム含有複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウム含有複合酸化物の表面にパラジウム微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウム含有複合酸化物の表面との両方に接触して配置されているパラジウム微細粒子も確認された。

【0052】実施例13～18、実施例1～6で得たセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子について、実施例1～6と同様の方法で、ジニトロアンミン白金硝酸の代わりに硝酸ロジウムを用いてロジウム微細粒子を付着させ、セリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子に、さらにロジウム微細粒子を付着配置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0053】これらのNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウム含有複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウム含有複合酸化物の表面にロジウム微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウム含有複合酸化物の表面との両方に接触して配置されているロジウム微細粒子も確認された。

【0054】実施例19～24、実施例1～6で得たセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子について、実施例1～6と同様の方法で、ジニトロアンミン白金硝酸の代わりに硝酸オスミウムを用いてオスミウム微細粒子を付着させ、セリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子に、さらにオスミウム微細粒子を付着配置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0055】これらのNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウム含有複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウム含有複合酸化物の表面にオスミウム微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウム含有複合酸化物の表面との両方に接触して配置されているオスミウム微細粒子も確認された。

【0056】実施例25～30、実施例1～6で得たセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子について、実施例1～6と同様の方法で、ジニトロアンミン白金硝酸の代わりに硝酸イリジウムを用いてイリジウム微細粒子を付着させ、セリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子

に、さらにイリジウム微細粒子を付着配置した NO_x 浄化用触媒粉末を得た。

【0057】これらの NO_x 浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウム含有複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウム含有複合酸化物の表面にイリジウム微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウム含有複合酸化物の表面との両方に接触して配置されているイリジウム微細粒子も確認された。

【0058】実施例31～36、実施例1～6で得たセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子について、実施例1～6と同様の方法で、ジニトロアンミン白金硝酸の代わりに硝酸ルテニウムを用いてルテニウム微細粒子を付着させ、セリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子に、さらにルテニウム微細粒子を付着配置した NO_x 浄化用触媒粉末を得た。

【0059】これらの NO_x 浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウム含有複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウム含有複合酸化物の表面にルテニウム微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウム含有複合酸化物の表面との両方に接触して配置されているルテニウム微細粒子も確認された。

【0060】実施例37～42、実施例1～6で得たセリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子について、実施例1～6と同様の方法で、ジニトロアンミン白金硝酸の代わりにジニトロアンミン白金硝酸と硝酸ルテニウムとをモル比1:1で混合したものを用いて白金微細粒子とルテニウム微細粒子を付着させ、セリウム含有複合酸化物付きの酸化亜鉛粒子および酸化アンチモン粒子に、さらに白金微細粒子とルテニウム微細粒子を付着配置した NO_x 浄化用触媒粉末を得た。

【0061】これらの NO_x 浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面にセリウム含有複合酸化物が配置され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面およびセリウム含有複合酸化物の表面に白金微細粒子とルテニウム微細粒子が配置されているのが確認され、酸化亜鉛粒子または酸化アンチモン粒子の表面とセリウム含有複合酸化物の表面との両方に接触して配置されている白金微細粒子とルテニウム微細粒子も確認された。

【0062】実施例43、硝酸セリウムと硝酸サマリウムとをセリウム:サマリウムの元素モル比8:2で混合

して水中に均一に溶解させ、イオン伝導性物質の前駆体水溶液を作製した。次に、シュウ酸無水物を溶解させた水溶液中に、ニッケル粒子を分散させ、均一分散液を作製した。この均一分散液中に前記のイオン伝導性物質の前駆体水溶液を滴下し、水に不溶のシュウ酸セリウムおよびシュウ酸サマリウム混合体を生成・析出させた。この析出の際に、電子伝導性物質粒子である前記のニッケル粒子がシュウ酸セリウム・シュウ酸サマリウムの混合体に包含される。その後溶液を静置して析出物を沈殿させた後、濾過を行い、さらに濾別した固体を再度水中に分散展開して洗浄を行った後に静置して濾過を行い、沈殿物を濾別した。この固体を150℃で2時間加熱した後、800℃で3時間焼成し、ニッケル粒子の表面の一部にセリウムサマリウム複合酸化物($\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$)を付着配置した粒子(セリウムサマリウム複合酸化物付きニッケル粒子)を得た。

【0063】このセリウムサマリウム複合酸化物付きニッケル粒子を水中に分散させ、触媒活性を有する金属の前駆体水溶液としてジニトロアンミン白金硝酸を溶解させた水溶液を所定量添加して充分攪拌した。この分散溶液のpHが8になるまでアンモニア水を添加した後、濾過を行い、分離した固体を120℃で3時間、250℃で3時間の焼成処理を行い、セリウムサマリウム複合酸化物付きニッケル粒子の表面にさらに白金微細粒子を付着配置した NO_x 浄化用触媒粉末を得た。

【0064】この NO_x 浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、ニッケル粒子の表面にセリウムサマリウム複合酸化物が配置され、ニッケル粒子の表面およびセリウムサマリウム複合酸化物の表面に白金微細粒子が配置されているのが確認され、ニッケル粒子の表面とセリウムサマリウム複合酸化物の表面との両方に接触して配置されている白金微細粒子も確認された。

【0065】実施例44、イオン伝導性物質の水溶性前駆体として硝酸セリウム水和物と硝酸サマリウム水和物とをセリウム:サマリウムの元素モル比8:2で混合して水中に均一に溶解させ、イオン伝導性物質の前駆体水溶液を作製した。次に、シュウ酸無水物を溶解させた水溶液中に、酸化ニッケル粒子を分散させ、均一分散液を作製した。この均一分散液に前記のイオン伝導性物質の前駆体水溶液を滴下し、水に不溶のシュウ酸セリウムおよびシュウ酸サマリウム混合体を生成・析出させた。この析出の際に、電子伝導性物質粒子である前記の酸化ニッケル粒子がシュウ酸セリウム・シュウ酸サマリウムの混合体に包含される。その後溶液を静置して析出物を沈殿させた後、濾過を行い、さらに濾別した固体を再度水中に分散展開して洗浄を行った後に静置して濾過を行い、沈殿物を濾別した。この固体を150℃で2時間加熱した後、800℃で3時間焼成し、酸化ニッケル粒子の表面の一部にセリウムサマリウム複合酸化物(Ce

0.8 Sm_{0.2}O_{1.9}) を付着配置した粒子 (セリウムサマリウム複合酸化物付き酸化ニッケル粒子) を得た。

【0066】このセリウムサマリウム複合酸化物付き酸化ニッケル粒子を水中に分散させ、触媒活性を有する金属の前駆体水溶液としてジニトロアンミン白金硝酸を溶解させた水溶液を所定量添加して充分撹拌した。この分散溶液のpHが8になるまでアンモニア水を添加した後、濾過を行い、分離した固体を120℃で3時間、250℃で3時間の焼成処理を行い、セリウムサマリウム複合酸化物付き酸化ニッケル粒子の表面にさらに白金微細粒子を付着配置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0067】このNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化ニッケル粒子の表面にセリウムサマリウム複合酸化物が配置され、酸化ニッケル粒子の表面およびセリウムサマリウム複合酸化物の表面に白金微細粒子が配置されているのが確認され、酸化ニッケル粒子の表面とセリウムサマリウム複合酸化物の表面との両方に接触して配置されている白金微細粒子も確認された。

【0068】実施例45. イオン伝導性物質の水溶性前駆体として硝酸セリウム水和物と硝酸サマリウム水和物とを、電子伝導性物質の水溶性前駆体として硝酸銀を、セリウム：サマリウム：銀の元素モル比8：2：2で混合して水中に均一に溶解させ、前駆体水溶液を作製した。次に、シュウ酸無水物を溶解させた水溶液中に、前記の前駆体水溶液を滴下し、水に不溶のシュウ酸セリウム、シュウ酸サマリウム、およびシュウ酸銀の混合体を生成・析出させた。その後溶液を静置して析出物を沈殿させた後、濾過を行い、さらに濾別した固体を再度水中に分散展開して洗浄を行った後に静置して濾過を行い、沈殿物を濾別した。この固体を150℃で2時間加熱した後、800℃で3時間焼成した。この焼成後の粉体のX線回折ピークを測定したところ、セリウムサマリウム複合酸化物の回折ピークと酸化銀の回折ピークとが重畳した回折パターンが観測された。これより酸化銀粒子の表面の一部にセリウムサマリウム複合酸化物 (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}) を付着配置した粒子 (セリウムサマリウム複合酸化物付き酸化銀粒子) を得た。

【0069】このセリウムサマリウム複合酸化物付き酸化銀粒子を水中に分散させ、触媒活性を有する金属の前駆体水溶液としてジニトロアンミン白金硝酸を溶解させた水溶液を所定量添加して充分撹拌した。この分散溶液のpHが8になるまでアンモニア水を添加した後、濾過を行い、分離した固体を120℃で3時間、250℃で3時間の焼成処理を行い、セリウムサマリウム複合酸化物付き酸化銀粒子の表面にさらに白金微細粒子を付着配置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0070】このNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化銀粒子の表面にセリウムサマリウム複合酸化物が配置さ

れ、酸化銀粒子の表面およびセリウムサマリウム複合酸化物の表面に白金微細粒子が配置されているのが確認され、酸化銀粒子の表面とセリウムサマリウム複合酸化物の表面との両方に接触して配置されている白金微細粒子も確認された。

【0071】実施例46. イオン伝導性物質の水溶性前駆体として硝酸セリウム水和物と硝酸サマリウム水和物とを、電子伝導性物質の水溶性前駆体として硝酸ニッケルを、セリウム：サマリウム：ニッケルの元素モル比8：2：2で混合して水中に均一に溶解させ、前駆体水溶液を作製した。次に、シュウ酸無水物を溶解させた水溶液中に、前記の前駆体水溶液を滴下し、水に不溶のシュウ酸セリウム、シュウ酸サマリウム、およびシュウ酸ニッケルの混合体を生成・析出させた。その後溶液を静置して析出物を沈殿させた後、濾過を行い、さらに濾別した固体を再度水中に分散展開して洗浄を行った後に静置して濾過を行い、沈殿物を濾別した。この固体を150℃で2時間加熱した後、800℃で3時間焼成した。この焼成後の粉体のX線回折ピークを測定したところ、セリウムサマリウム複合酸化物の回折ピークと酸化ニッケルの回折ピークとが重畳した回折パターンが観測された。これより酸化ニッケル粒子の表面の一部にセリウムサマリウム複合酸化物 (Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}) を付着配置した粒子 (セリウムサマリウム複合酸化物付き酸化ニッケル粒子) を得た。

【0072】このセリウムサマリウム複合酸化物付き酸化ニッケル粒子を水中に分散させ、触媒活性を有する金属の前駆体水溶液としてジニトロアンミン白金硝酸を溶解させた水溶液を所定量添加して充分撹拌した。この分散溶液のpHが8になるまでアンモニア水を添加した後、濾過を行い、分離した固体を120℃で3時間、250℃で3時間の焼成処理を行い、セリウムサマリウム複合酸化物付き酸化ニッケル粒子の表面にさらに白金微細粒子を付着配置したNO_x浄化用触媒粉末を得た。

【0073】このNO_x浄化用触媒粉末の断面を拡大率100万倍の透過型電子顕微鏡で観察したところ、酸化ニッケル粒子の表面にセリウムサマリウム複合酸化物が配置され、酸化ニッケル粒子の表面およびセリウムサマリウム複合酸化物の表面に白金微細粒子が配置されているのが確認され、酸化ニッケル粒子の表面とセリウムサマリウム複合酸化物の表面との両方に接触して配置されている白金微細粒子も確認された。

【0074】実施例1～46で得たNO_x浄化用触媒粉末9重量部と、シリカバインダー粉末1重量部とを混合して水中に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを400セル/インチ、6ミルのハニカム (材質：コーゼライト) 内部に塗工した後、大気中で500℃で2時間焼成して、NO_x浄化用触媒粉末を担持させたハニカムを得た。なお、ハニカム中の触媒活性微細金属成分担持量は0.1g/L～1.5g/Lであった。

【0075】比較例1. γ -結晶型アルミナを水中に分散させ、ジニトロアンミン白金硝酸とジニトロアンミンパラジウム硝酸と硝酸ロジウムとをモル比で5:5:1で混合、溶解させた水溶液を所定量添加して充分攪拌した。この分散溶液のpHが8になるまでアンモニア水を添加したのち、濾過を行ない、分離した固体を120℃で3時間、250℃で3時間の焼成処理を行ない、貴金属を担持させた γ -アルミナ粉末を得た。この白金担持アルミナ粉末9重量部とシリカバインダー粉末1重量部とを混合して水中に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを400セル/インチ、6ミルのハニカム（材質：コージュライト）内部に塗工したのち、大気中で500℃で2時間焼成して、貴金属担持 γ -アルミナを担持させたハニカムを得た。なお、ハニカム中の金属粒子成分担持量は2.0 g/Lであった。

【0076】評価1. 実施例1で得た NO_x 浄化用触媒粉末を担持させたハニカムおよび比較例1で得たハニカム内に、空燃比14.7（ストイキ燃焼状態）における排ガスの模擬ガスを通し、 NO_x 転化率（浄化率）の評価を実施した。

【0077】図3に、これらのハニカムの、 NO_x 転化率温度依存性を示す。これより本発明により得られた触媒は、従来の三元触媒の基本構成である白金・パラジウム・ロジウム担持アルミナ触媒と比べて、白金のみが担持されているにも関わらず、特に低温（特に300℃以下）での転化効率が高い。以上より、本発明により得た触媒は、 NO_x 浄化性能に優れることは明らかである。

【0078】評価2. 実施例1～46で得た NO_x 浄化用触媒粉末を担持させたハニカムおよび比較例1で得たハニカム内に、ストイキ燃焼状態における排ガスの模擬ガスを通し、排気ガス温度250℃および300℃での各実施例における NO_x 浄化率の評価を実施した。その結果を表1～表9にまとめる。

【0079】

【表1】

表 1			
微細金属：白金			
電子伝導性物質：酸化亜鉛、酸化アンチモン			
実施例	イオン伝導性物質	NO_x 転化率 (%) 250℃	NO_x 転化率 (%) 300℃
1	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	27	100
2	$\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	24	95
3	$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	25	98
4	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	26	96
5	$\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	28	96
6	$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	25	94

【0080】

【表2】

表 2			
微細金属：パラジウム			
電子伝導性物質：酸化亜鉛、酸化アンチモン			
実施例	イオン伝導性物質	NO_x 転化率 (%) 250℃	NO_x 転化率 (%) 300℃
7	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	21	94
8	$\text{Ce}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	19	91
9	$\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	21	89
10	$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	22	88
11	$\text{Ce}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	18	93
12	$\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	16	90

【0081】

【表3】

表 3

微細金属：ロジウム

電子伝導性物質：酸化亜鉛、酸化アンチモン

実施例	イオン伝導性物質	NO _x 転化率 (%) 250℃	NO _x 転化率 (%) 300℃
1 3	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	20	91
1 4	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O _{1.9}	16	88
1 5	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	18	89
1 6	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	18	86
1 7	Ce _{0.8} Nd _{0.2} O _{1.9}	19	83
1 8	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	17	85

【0082】

【表4】

表 4

微細金属：オスミウム

電子伝導性物質：酸化亜鉛、酸化アンチモン

実施例	イオン伝導性物質	NO _x 転化率 (%) 250℃	NO _x 転化率 (%) 300℃
1 9	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	23	90
2 0	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O _{1.9}	20	85
2 1	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	20	88
2 2	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	19	88
2 3	Ce _{0.8} Nd _{0.2} O _{1.9}	21	87
2 4	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	22	89

【0083】

【表5】

表 5

微細金属：イリジウム

電子伝導性物質：酸化亜鉛、酸化アンチモン

実施例	イオン伝導性物質	NO _x 転化率 (%) 250℃	NO _x 転化率 (%) 300℃
2 5	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	18	86
2 6	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O _{1.9}	16	82
2 7	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	16	83
2 8	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	17	84
2 9	Ce _{0.8} Nd _{0.2} O _{1.9}	13	80
3 0	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	16	83

【0084】

【表6】

表 6

微細金属：ルテニウム

電子伝導性物質：酸化亜鉛、酸化アンチモン

実施例	イオン伝導性物質	NO _x 転化率 (%) 250℃	NO _x 転化率 (%) 300℃
3 1	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	18	87
3 2	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O _{1.9}	15	83
3 3	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	14	80
3 4	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	15	79
3 5	Ce _{0.8} Nd _{0.2} O _{1.9}	17	84
3 6	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	14	76

【0085】

【表7】

表 7

微細金属：白金／ルテニウム＝1／1

電子伝導性物質：酸化亜鉛、酸化アンチモン

実 施 例	イオン 伝導性物質	NO _x 転化率 (%) 250℃	NO _x 転化率 (%) 300℃
3 7	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	27	100
3 8	Ce _{0.8} Yb _{0.2} O _{1.9}	24	96
3 9	Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{1.9}	24	98
4 0	Ce _{0.8} Gd _{0.2} O _{1.9}	22	96
4 1	Ce _{0.8} Nd _{0.2} O _{1.9}	20	97
4 2	Ce _{0.8} La _{0.2} O _{1.9}	23	95

【0086】

【表8】

表 8

微細金属：白金

実 施 例	イオン 伝導性物質	電子 伝導性物質	NO _x 転化率 (%) 250℃	NO _x 転化率 (%) 300℃
4 3	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	ニッケル	30	96
4 4	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	酸化ニッケル	29	95
4 5	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	酸化銀	33	100
4 6	Ce _{0.8} Sm _{0.2} O _{1.9}	酸化ニッケル	30	98

【0087】

【表9】

表 9

微細金属：白金／パラジウム／ロジウム＝5／5／1

比 較 例	基材	NO _x 転化率 (%) 250℃	NO _x 転化率 (%) 300℃
1	γ アルミナ (Al ₂ O ₃)	0	27

【0088】以上より、本発明により得られた触媒が、従来の三元触媒（アルミナ基材に貴金属が担持されたもの）に比べて優れた性能を有することは明らかである。

【0089】

【発明の効果】本発明の第1の構成によれば、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質が配置され、かつ触媒活性を有する複数の微細金属粒子が、前記イオン伝導性物質表面と電子伝導性物質粒子表面との両方に接触して配置され、前記イオン伝導性物質および電子伝導性物質を介してそれぞれイオンおよび電子が移動することにより、前記微細金属粒子におけるNO_xの還元

反応と還元剤の酸化反応とを電気化学的に行なうので、異なる微細金属粒子間にNO_xと還元剤とが吸着した場合でも酸化還元反応を起こすことが可能となるため、NO_x浄化効率をより高めることが可能となる。

【0090】本発明の第2の構成によれば、電子伝導性物質が金属であるので、電子伝導性が良好となり、NO_x浄化効率をより高めることが可能となる。

【0091】本発明の第3の構成によれば、電子伝導性物質が金属酸化物であるので、耐熱性が向上し、高温での材料安定性が高くなる。その結果、高速運転時に起こる触媒の急速昇温にも耐えることが可能となり、触媒の

耐久性が増す。

【0092】本発明の第4の構成によれば、イオン伝導性物質が化学式 $Ce_{1-x}A_xO_y$ (x は0.5から0.1までの数値、 y は1.75から2までの数値、 A はY、b、Y、Gd、Sm、NdまたはLaである。)で示される複合酸化物であるので、酸素イオンの伝導をより低温で実現することができ、その結果、より低温での触媒活性を高めることが可能となる。

【0093】本発明の第5の構成によれば、微細金属粒子が、白金、パラジウム、ロジウム、オスミウム、ルテニウム、イリジウムのうち少なくとも1種の元素よりなるので、 NO_x および還元剤であるHCやCOが解離吸着するため、酸化還元反応がより起こりやすくなる。その結果、 NO_x 浄化効率をさらに高めることが可能となる。

【0094】本発明の第1の方法によれば、電子伝導性物質粒子を分散させた有機酸水溶液中にイオン伝導性物質の水溶性前駆体を混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質を高分散に配置する。その結果、電子伝導体とイオン伝導体の界面領域面積を増やすことが可能となり、高い反応効率を有する NO_x 浄化用触媒を得ることが可能となる。

【0095】本発明の第2の方法によれば、有機酸水溶液にイオン伝導性物質の水溶性前駆体と電子伝導性物質の水溶性前駆体とを混合し、生成した沈殿物を焼成することにより、電子伝導性物質粒子表面の一部にイオン伝導性物質を高分散に配置する。その結果、電子伝導体とイオン伝導体の界面領域面積を増やすことが可能となり、高い反応効率を有する NO_x 浄化用触媒を得ることが可能となる。

【0096】本発明の第3の方法によれば、有機酸水溶液がシュウ酸またはクエン酸の水溶液であるので、焼成物中の不純物含有量を抑えることが可能となり、イオン伝導性物質のイオン伝導性能が増し、より高い反応効率を有する NO_x 浄化用触媒を得ることが可能となる。

【0097】本発明の第4の方法によれば、イオン伝導性物質の水溶性前駆体が硝酸化合物であるので、焼成物中の不純物含有量を抑えることが可能となり、イオン伝導性物質のイオン伝導性能が増し、より高い反応効率を有する NO_x 浄化用触媒を得ることが可能となる。

【0098】本発明の第5の方法によれば、表面の一部にイオン伝導性物質を配置した電子伝導性物質粒子を、触媒活性を有する金属の前駆体溶液に浸漬し、前記イオン伝導性物質および電子伝導性物質粒子の表面を、前記触媒活性を有する金属の前駆体で被覆したのち、焼成を行なうことにより、イオン伝導性物質および電子伝導性物質粒子の表面に触媒活性を有する微細金属粒子を配置するので、電子伝導性物質粒子およびイオン伝導性物質表面に、触媒活性を有するより細かい微細金属粒子を、付着配置することができる。その結果、より少ない金属量でより大きい表面積を得ることができ、金属量あたりの触媒活性も向上し、 NO_x 反応効率を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態による NO_x 浄化用触媒の構造を模式的に示す断面図である。

【図2】 本発明における複数の微細金属粒子上で起こる NO_x 浄化酸化還元電気化学反応に関する電位図である。

【図3】 本発明による NO_x 浄化用触媒触媒粉末を担持させたハニカムの、 NO_x 浄化効率温度依存性の一例である。

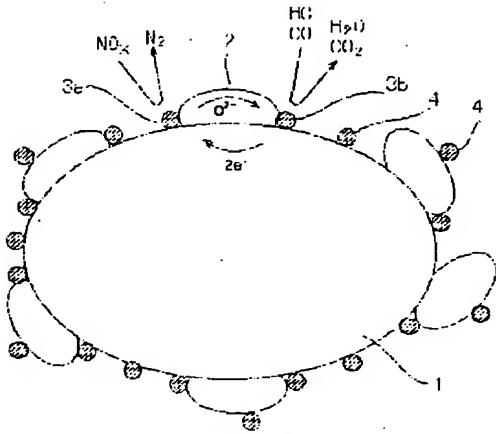
【図4】 従来のガソリンエンジン用三元触媒に関する空気と燃料の重量比(空燃比)と NO_x 、HC、COの転化(浄化)率の関係を示す図である。

【図5】 従来の排気ガス用 NO_x 浄化用触媒の作用を示す説明図である。

【符号の説明】

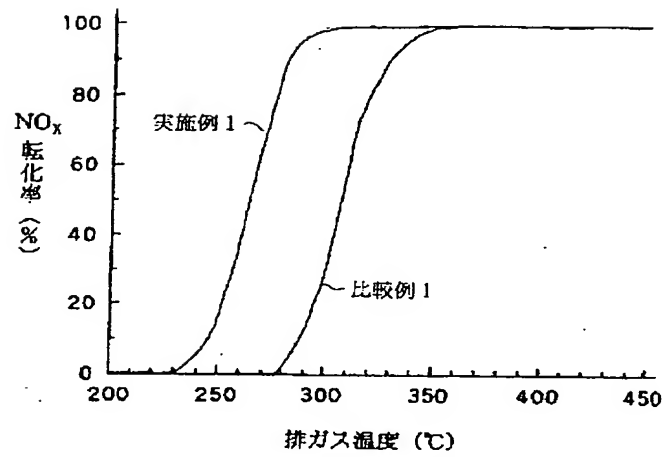
1 電子伝導性物質、2 イオン伝導性物質、3 a、3 b、4 触媒活性を有する微細金属粒子。

【図1】



1: 電子伝導性物質
2: イオン伝導性物質
3a, 3b, 4: 触媒活性を有する微細金属粒子

【図3】



【図2】

(a)

1.495V	NO / N ₂
1.363V	NO ₂ / N ₂
1.2V	O ₂ / H ₂ O
0V	H ⁺ / H ₂

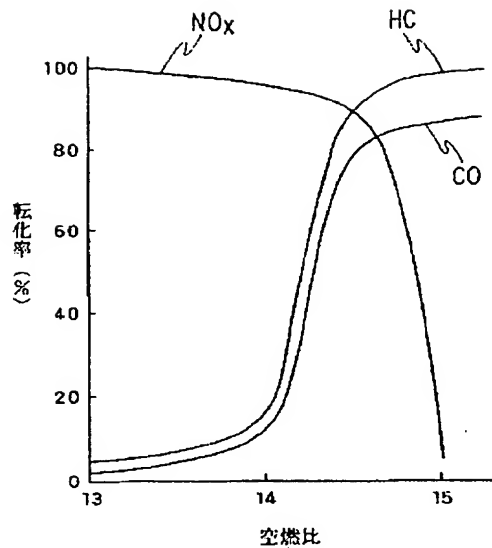
NO_x還元反応の電気化学的電位

(b)

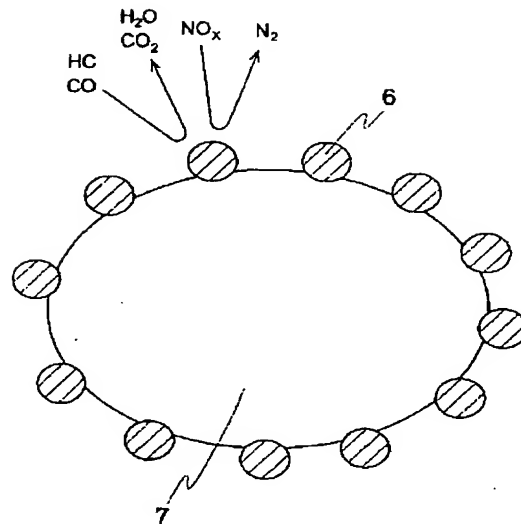
1.2V	O ₂ / H ₂ O
0.207V	CO ₂ / C
0V	H ⁺ / H ₂
-0.103V	CO ₂ / CO

還元剤酸化反応の電気化学的電位

【図4】



【図5】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

識別記号

F 0 1 N 3/08
3/10
3/24
3/28

3 0 1

F I

F 0 1 N 3/24
3/28

ターマド (参考)

C

Q

3 0 1 C

3 0 1 P

B 0 1 D 53/36

1 0 2 B

B 0 1 J 23/74

3 2 1 A

(72)発明者 佐藤 稔
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 白神 昭
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 中宗 浩昭
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 光田 憲朗
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 藤田 洋司
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 和知 敏
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(72)発明者 片柴 秀昭
東京都千代田区丸の内二丁目2番3号 三
菱電機株式会社内

(75) 02-210365 (P2002-21058)

- Fターム(参考) 3G091 AA02 AB02 AB04 BA07 BA14
BA39 CA16 CA18 GA16 GB01X
GB04X GB05W GB06W GB07W
GB10X GB19X
4D04S AA06 AB02 BA16X BA18X
BA19X BA22X BA30X BA31X
BA32X BA33X BA34X BA38X
BA41X BA42X BB02
4G069 AA03 AA08 AA09 AA11 AA12
BA17 BB04A BB04B BB06A
BB06B BC26A BC26B BC32A
BC32B BC35A BC35B BC40A
BC40B BC42A BC42B BC43A
BC43B BC44A BC44B BC68A
BC68B BC70A BC70B BC71A
BC71B BC72A BC72B BC73A
BC73B BC74A BC74B BC75A
BC75B CA02 CA03 CA08
CA13 DA06 EA01X EA01Y
EA18 FB08 FB09

Express Label No.
EV343679597US

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.